



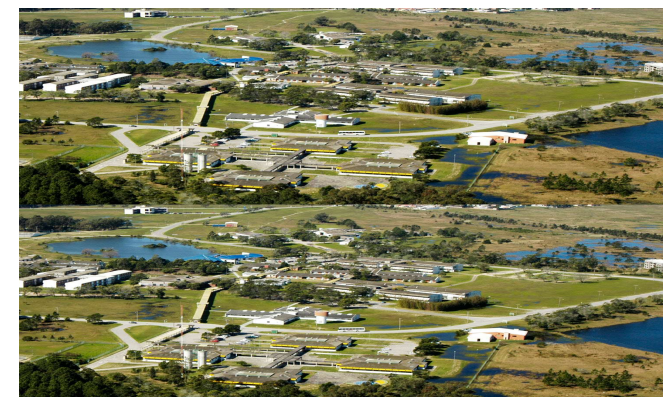
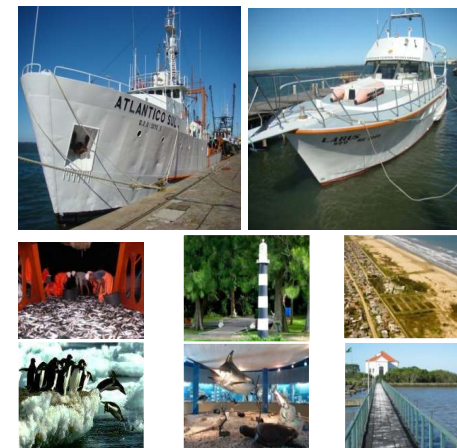
Do campo ao laudo: desafios na validação da amostragem para determinação de agrotóxicos em águas superficiais, solos e vegetais

Uma abordagem multirresíduo por GC-MS/MS e LC-MS/MS em matrizes complexas

Ph.D Jean Lucas de Oliveira Arias
jeanarias@furg.br

Curitiba, 27 de outubro de 2025.

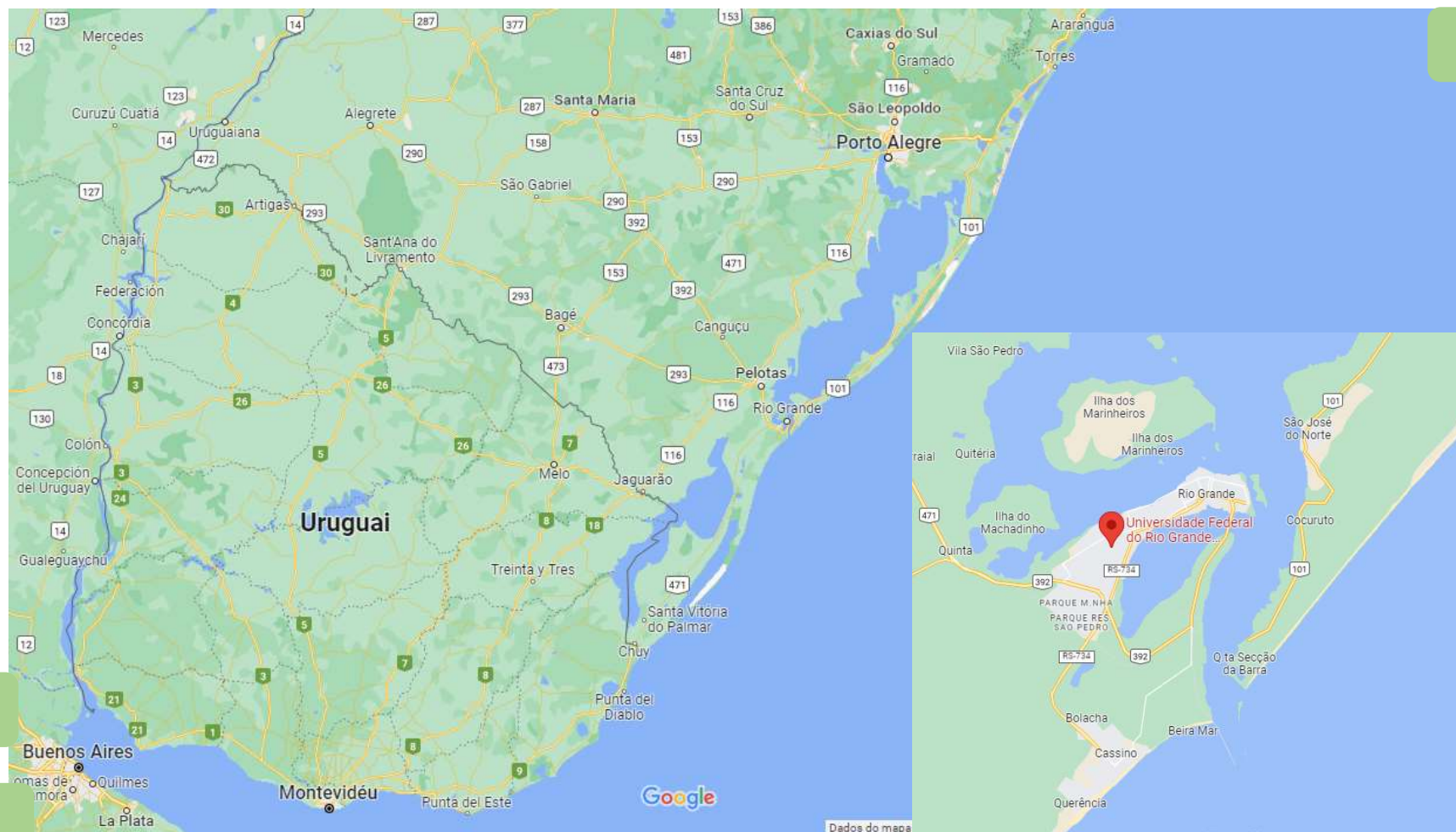
Uma Universidade voltada aos ecossistemas costeiros e oceânicos

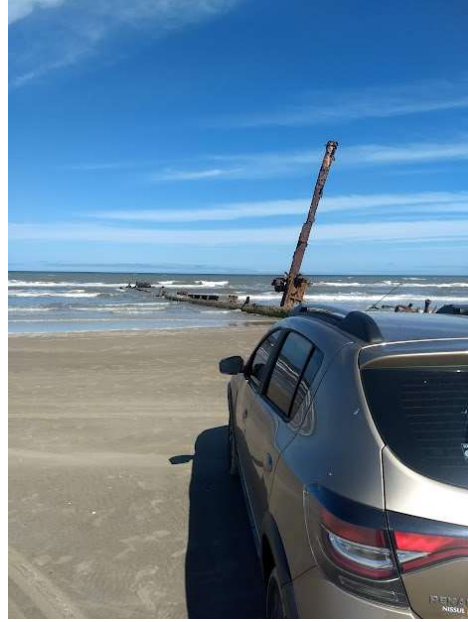
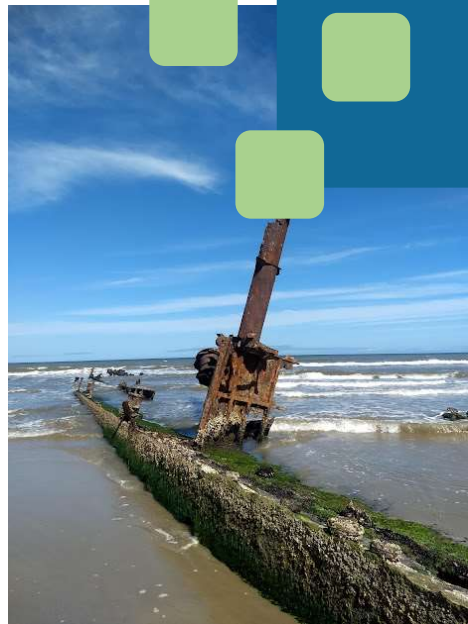
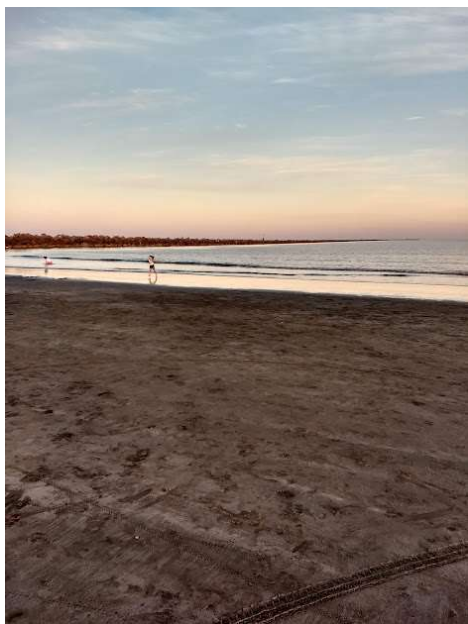




Rio Grande do Sul









FURG
UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE



IEQA
ESCOLA DE QUÍMICA
E ALIMENTOS

Laboratório de Pesquisa - estudos de Química Analítica e de Química Ambiental

- Aprimoramento, otimização, desenvolvimento e validação de métodos analíticos
- Água, solo, sedimento, alimentos, biodiesel, amostras fisiológicas, experimentos em ecotoxicologia; etc...

20
LACOM
anos

Missão:

"Contribuir para o avanço científico e tecnológico do país, aprimorando técnicas e otimizando, desenvolvendo e validando métodos. Formando recursos humanos qualificados na área de Química Analítica e de Química Ambiental."



Ednei Gilberto Primel, Dr. em Química Analítica, Professor Titular na Universidade Federal do Rio Grande



Jean Lucas de Oliveira Arias Dr. em Química Analítica, Professor Assistente na Universidade Federal do Rio Grande



Karina Lotz Soares, Dra. em Química Analítica, Professora Assistente na Universidade Federal do Rio Grande



Larine Kupski, Dra. em Engenharia e Ciências de Alimentos, Professora Assistente na Universidade Federal do Rio Grande



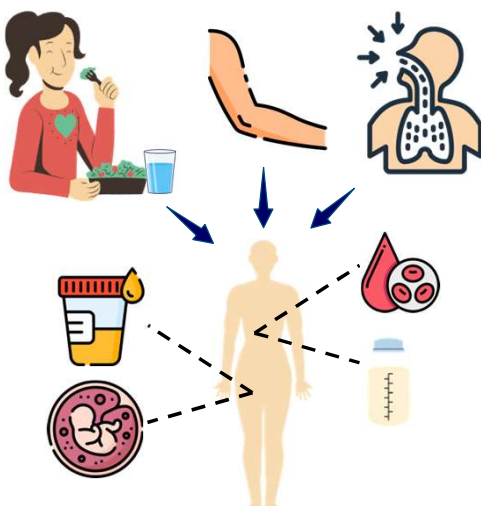
Sergiane Caldas Barbosa, Dra. em Química Analítica, Técnica de Laboratório na Universidade Federal do Rio Grande

AGROTÓXICOS

ALIMENTOS

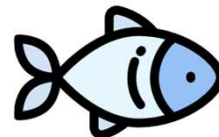


AMOSTRAS BIOLÓGICAS



AMOSTRAS AMBIENTAIS

BIOTA



ÁGUA



SOLO/SEDIMENTO

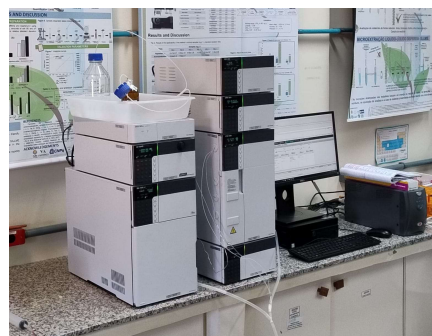


PPCPS

Fármacos e Produtos de
Cuidado Pessoal

*PPCPs englobam uma ampla faixa de
compostos com ocorrência frequente e
potencial tóxico aos ecossistemas e a saúde
humana*

Cromatografia-Líquida



Cromatografia-Gasosa



Equipe motivada para desenvolver e aplicar diversos métodos de preparo de amostras!



Métodos diversos para determinação de agrotóxicos nas mais diversas matrizes

Article

Occurrence of Pesticides and PPCPs in Surface and Drinking Water in Southern Brazil: Data on 4-Year Monitoring

Sergiane S. Caldas,^a Jean Lucas O. Arias,^a Caroline Rombaldi,^a Lucas L. Mello,^a Maristela B. R. Cerqueira,^a Ayrton F. Martins^b and Ednei G. Primel^{a,*}

^aLaboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM), Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), 96203-900 Rio Grande-RS, Brazil

^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 97105-900 Santa Maria-RS, Brazil

JBCS
30
http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180154
J. Braz. Chem. Soc., Vol. 30, No. 1, 71-80, 2019
Printed in Brazil - ©2019 Sociedade Brasileira de Química

Analytical Methods

PAPER

Evaluation of dilute-and-shoot and solid-phase extraction methods for the determination of S-metolachlor and metolachlor-OA in runoff water samples by liquid chromatography tandem mass spectrometry

Jean Lucas de Oliveira Arias,^a Antunelle Schneider,^a Jahir Antonio Batista-Andrade,^a Augusto Alves Vieira,^a Vinícios Rafael Gehrke,^b Edinaldo Rabaioli Camargo,^b Sergiane Souza Caldas^a and Ednei Gilberto Primel^{a,*}

Check for updates
Cite this: DOI: 10.1039/c7ay01698k

View Article Online
View Journal



Water Air Soil Pollut (2022) 233:517
https://doi.org/10.1007/s11270-022-05989-9

Assessment of Pesticides in the Chasqueiro Irrigation District, Southern Brazil, an Agricultural Area of International Importance

Marília Guidotti Corrêa · Sergiane Caldas Barbosa · Gabriel Borges dos Santos · Gilberto Loguericio Collares · Ednei Gilberto Primel

Received: 18 August 2022 / Accepted: 23 November 2022 / Published online: 5 December 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2022

Check for updates

Talanta 146 (2016) 676–688

Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

Multi-residue method for determination of 58 pesticides, pharmaceuticals and personal care products in water using solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry

Sergiane Souza Caldas, Caroline Rombaldi, Jean Lucas de Oliveira Arias, Liziane Cardoso Marube, Ednei Gilberto Primel^{*}

Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande-FURG, 96203-900 Rio Grande, RS, Brazil

CrossMark

Nutrire (2025) 50:4
<https://doi.org/10.1186/s41110-024-00308-0>

RESEARCH

Effects of organic and conventional diets on biochemical and genotoxic parameters: a randomized clinical trial with emphasis on insecticides

Júlia Oliveira Penteadó¹ · Ronan Adler Tavella¹ · Marina Dos Santos² · Vitória Machado da Silva¹ · Jean Lucas de Oliveira Arias³ · Ednei Gilberto Primel³ · Juliana Martins Dias³ · Dalane Dias³ · Simone Pieniz⁴ · Robson Andreazza⁵ · Ana Luiza Muccillo-Baisch¹ · Flávio Manoel Rodrigues da Silva-Júnior¹

Received: 21 August 2024 / Accepted: 26 December 2024
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2024



Food Chemistry 363 (2021) 130175

Contents lists available at ScienceDirect

Food Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodchem

Analytical Methods

Meliponinae and *Apis mellifera* honey in southern Brazil: Physicochemical characterization and determination of pesticides

Lucas Cavagnoli Marcolin^a, Luanne Ramos Lima^a, Jean Lucas de Oliveira Arias^a, Andrea Carolina Begambre Berrio^a, Larine Kupski^b, Sergiane Caldas Barbosa^a, Ednei Gilberto Primel^{a,*}

^a Post-graduate Program in Food Engineering and Science, Escola de Química e Alimentos, Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM), Universidade Federal do Rio Grande, Av Itália, km 8, Rio Grande, Rio Grande do Sul State 96201-900, Brazil
^b Departamento de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá, Av. Dr. Ângelo Moreira da Fonseca, 1500 Umuarama, Paraná State 87506-370, Brazil



ORIGINAL ARTICLE

Physicochemical characterization and determination of pesticides in *Apis mellifera* honey from southern Brazil

Sandra Mattos da Silva¹, Lucas Cavagnoli Marcolin¹ ●, Verônica Simões de Borba¹ ●, Jean Lucas de Oliveira Arias¹ ●, Larine Kupski² ●, Sergiane Caldas Barbosa¹ ●, Ednei Gilberto Primel^{1*} ●

Journal of Chromatography A, 1360 (2014) 66–75

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Chromatography A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chroma

Alternative sorbents for the dispersive solid-phase extraction step in quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method for extraction of pesticides from rice paddy soils with determination by liquid chromatography tandem mass spectrometry

Jean Lucas de Oliveira Arias, Caroline Rombaldi, Sergiane Souza Caldas, Ednei Gilberto Primel*

Post-graduate Program in Technological and Environmental Chemistry, Escola de Química e Alimentos, Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM), Universidade Federal do Rio Grande, Av Itália, km 8, Rio Grande, 96203-900 Rio Grande do Sul State, Brazil



JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY

ARTICLE

pubs.acs.org/JAFC

Evaluation of a Modified QuEChERS Extraction of Multiple Classes of Pesticides from a Rice Paddy Soil by LC-APCI-MS/MS

Sergiane S. Caldas,[†] Cátia M. Bolzan,[†] Maristela B. Cerqueira,[†] Débora Tomasini,[†] Eliana B. Furlong,[†] Carlos Fagundes,[§] and Ednei G. Primel^{*,†}

[†]Post-graduation Program in Technological and Environmental Chemistry, Escola de Química e Alimentos, Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM), Universidade Federal do Rio Grande, Av Itália, km 8, s/n, Rio Grande, Rio Grande do Sul State 96201-900, Brazil

[§]Instituto Rio Grandense do Arroz, Av Bonifácio Carvalho Bernardes 1494, Cachoeirinha, Rio Grande do Sul State 94930-030, Brazil

Food Chemistry 297 (2019) 124926

Contents lists available at ScienceDirect

Food Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodchem

Sand as a solid support in ultrasound-assisted MSPD: A simple, green and low-cost method for multiresidue pesticide determination in fruits and vegetables

Elisane O. dos Santos, Julia O. Gonzales, Joana C. Ores, Liziane C. Marube, Sergiane S. Caldas, Eliana B. Furlong, Ednei G. Primel*

Program in Technological and Environmental Chemistry, Escola de Química e Alimentos, Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM), Universidade Federal do Rio Grande, Av Itália, km 8, Rio Grande, Rio Grande do Sul 96201-900, Brazil



J. Sep. Sci. 2016, 39, 1945–1954

1945

Liziera da C. Cabrera^{1,2}
Sergiane S. Caldas³
Osmar D. Prestes¹
Ednei G. Primel³
Renato Zanella¹

Research Article

Evaluation of alternative sorbents for dispersive solid-phase extraction clean-up in the QuEChERS method for the determination of pesticide residues in rice by liquid chromatography with tandem mass spectrometry

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, Brazil
²Universidade Federal da Fronteira Sul - Campus Realeza, Realeza-PR, Brazil
³Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande-RS, Brazil

Por que usar agrotóxicos?

- Importância do mercado agrícola brasileiro
- Uso de agrotóxicos para manutenção da produtividade
- Brasil como grande produtor e exportador de alimentos

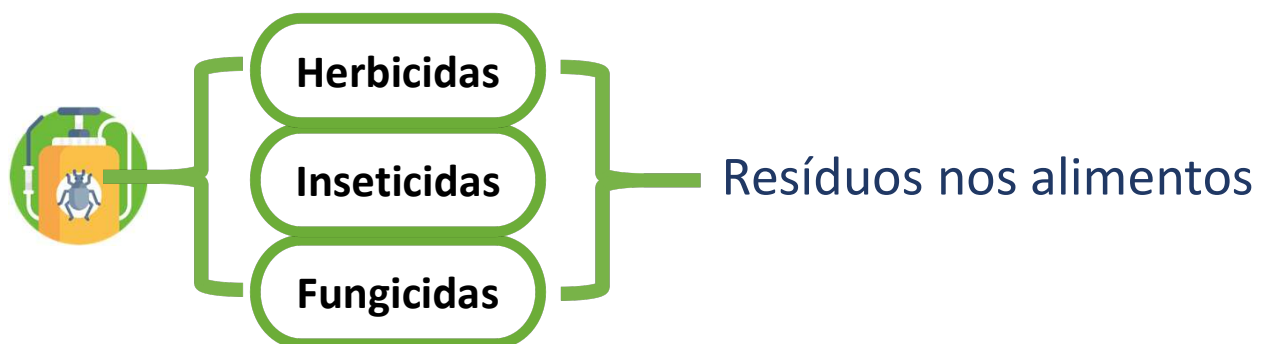
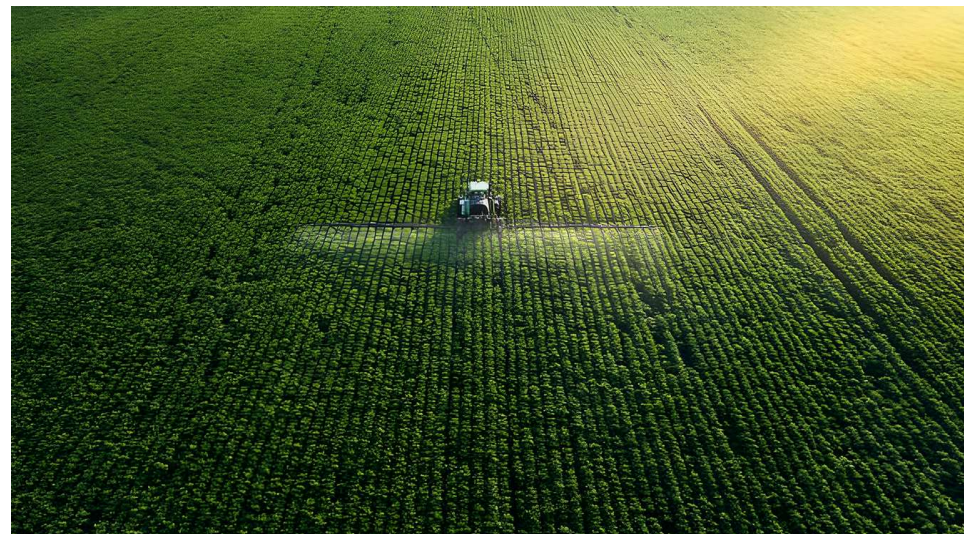


Agrotóxicos

O dilema do uso de agrotóxicos...



Agrotóxicos



Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005.

Ministério da Saúde - MS. Portaria GM/MS N° 888 de 04 de maio de 2021; Dispõe sobre os Procedimentos de Controle e de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e Seu Padrão de Potabilidade. 2021.

AL-KHAZRAJI, H. I. et al.. Bioindicators of pesticides pollution in the aquatic environment: A review. Plant Archives, v. 20, n. 1, p. 1607- 1618, 2020.

Classificação dos Agrotóxicos



Extremamente tóxico

Altamente tóxico

Moderadamente tóxico

Pouco tóxico

**Improvável de causar
dano agudo**

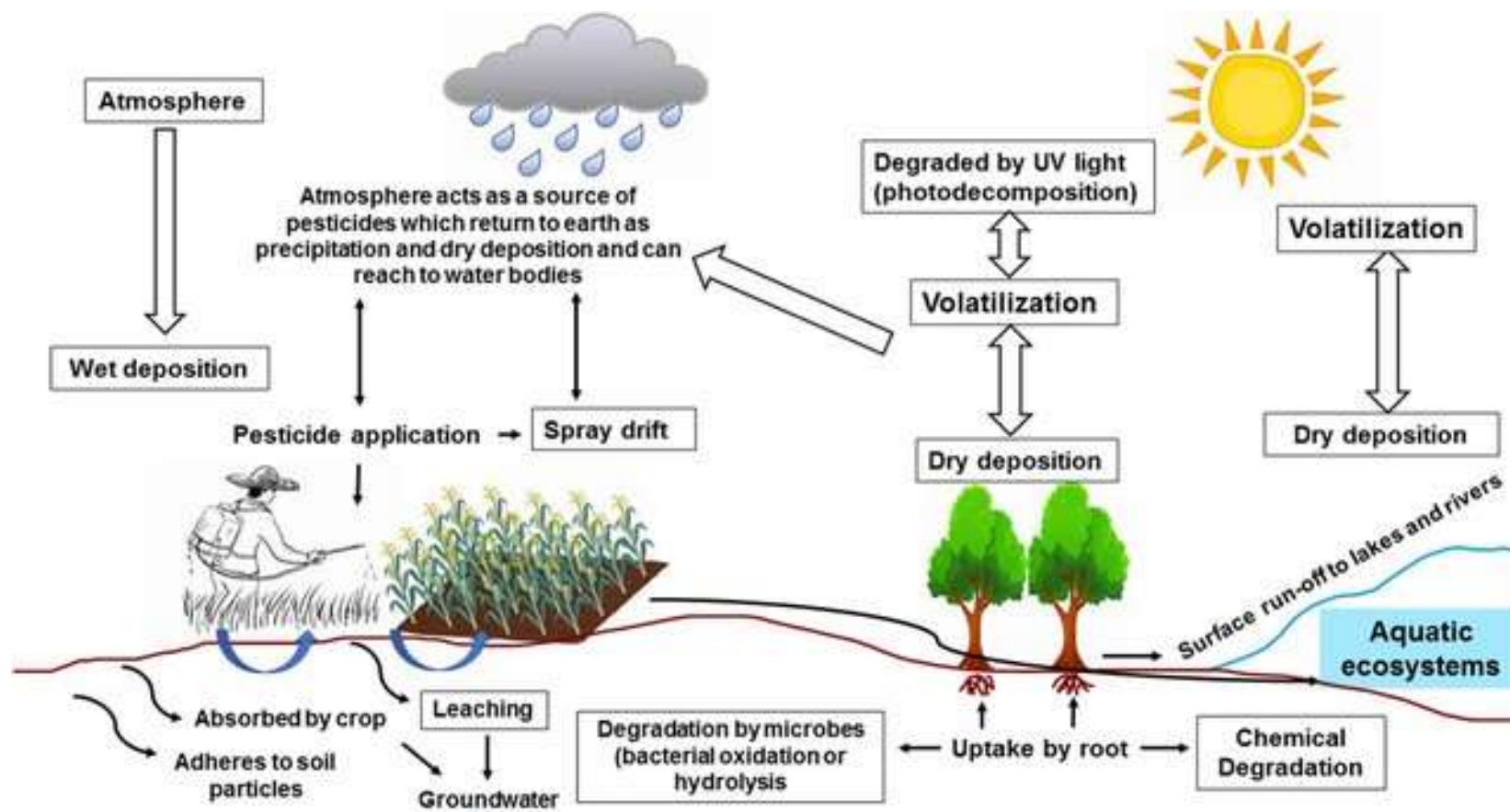
Não classificado



Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005.

Ministério da Saúde - MS. Portaria GM/MS N° 888 de 04 de maio de 2021; Dispõe sobre os Procedimentos de Controle e de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e Seu Padrão de Potabilidade. 2021.

AL-KHAZRAJI, H. I. et al.. Bioindicators of pesticides pollution in the aquatic environment: A review. Plant Archives, v. 20, n. 1, p. 1607- 1618, 2020.





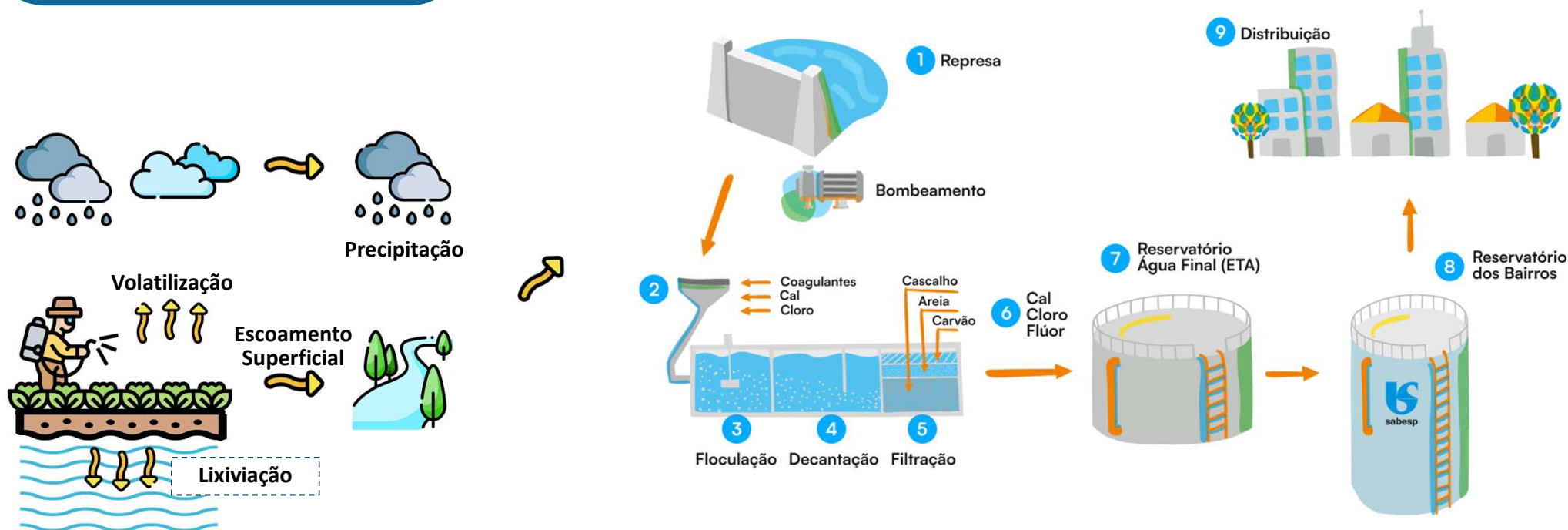
Esses compostos podem atingir diferentes organismos, podendo apresentar efeitos nocivos à biota aquática.



Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005.

Ministério da Saúde - MS. Portaria GM/MS N° 888 de 04 de maio de 2021; Dispõe sobre os Procedimentos de Controle e de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e Seu Padrão de Potabilidade. 2021.

AL-KHAZRAJI, H. I. et al.. Bioindicators of pesticides pollution in the aquatic environment: A review. Plant Archives, v. 20, n. 1, p. 1607- 1618, 2020.



Mesmo após tratamento pelas ETAs, os agrotóxicos ainda podem chegar nas residências, representando um risco para os seres humanos.

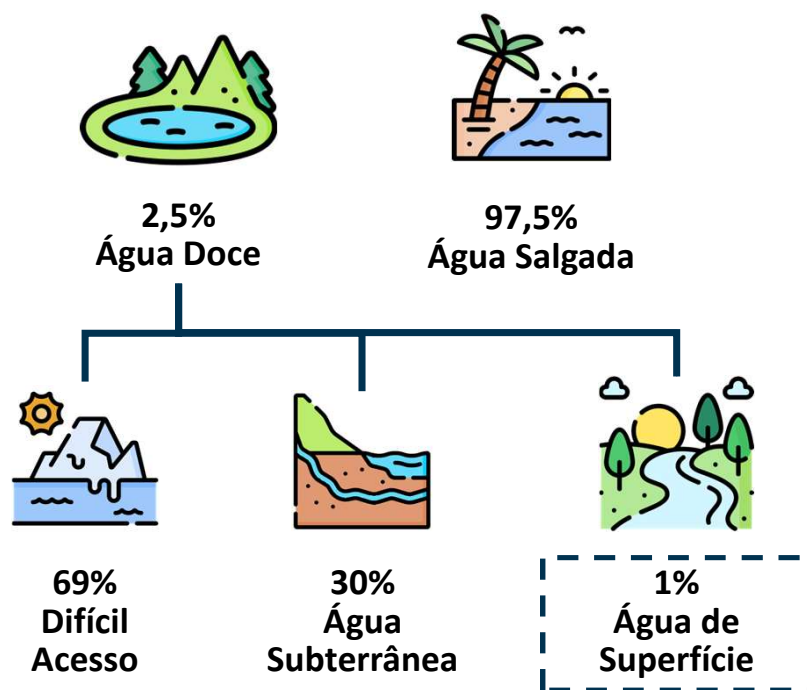


Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005.

Ministério da Saúde - MS. Portaria GM/MS N° 888 de 04 de maio de 2021; Dispõe sobre os Procedimentos de Controle e de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e Seu Padrão de Potabilidade. 2021.

AL-KHAZRAJI, H. I. et al.. Bioindicators of pesticides pollution in the aquatic environment: A review. Plant Archives, v. 20, n. 1, p. 1607- 1618, 2020.

<https://www.sabesp.com.br/o-que-fazemos/fornecimento-agua/tratamento-agua>



13% da água de superfície do mundo





- 40 agrotóxicos estão contemplados na legislação para água de superfície.
- Não há limite máximo permitido para diversos compostos.



Brasil

2,4-D: 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

Atrazina: 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

Metolacoloro: 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

Simazina: 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$



Organização mundial da Saúde (OMS)

2,4-D: 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

Atrazina: 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

Metolacoloro: 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

Simazina: 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$



Estados Unidos da América

2,4-D: 70,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

Atrazina: 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

Simazina: 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$



União Europeia

Atrazina: 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

Diuron: 1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$

Simazina: 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

**Água para
consumo:**
0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$





- Diversos agrotóxicos para diversos alimentos são contemplados
- Comparação com outras fontes – UE, EUA, Codex, China e Egito



Brasil

Exemplos - morango:

Azoxistrobina: 0,3 mg kg⁻¹

Imidacloprido: 0,2 mg kg⁻¹

Tebuconazol: 1,5 mg kg⁻¹



gov.br

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Limites Máximos de Resíduos - LMR

Atualizado em 31/03/2025

Consulta LMR

Fontes de referência

Informações cadastradas na base de dados

Regulamentos

6

Classes funcionais

73

Princípios ativos

940

Produtos

708



Métodos analíticos para determinação de agrotóxicos

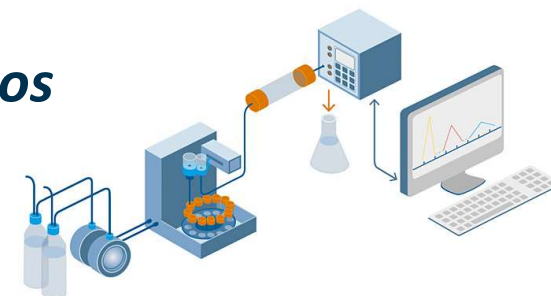


Uso de agrotóxicos

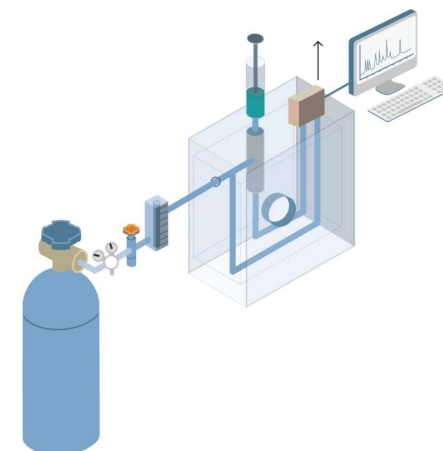


Presença de agrotóxicos nos
diferentes compartimentos

Etapas...



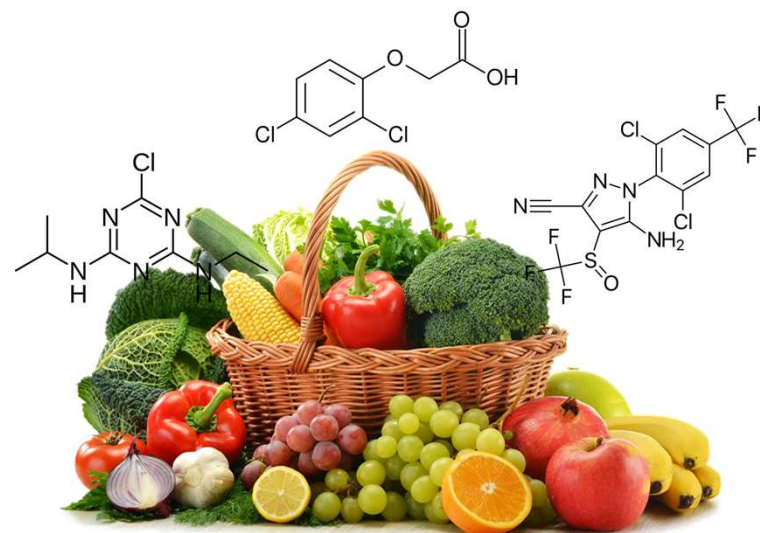
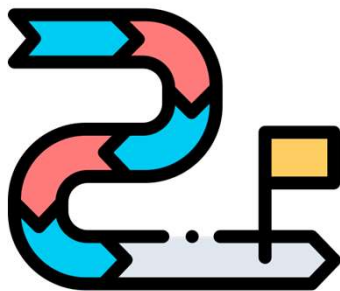
Técnicas Cromatográficas
modernas acopladas a
Espectrometria de Massas



Métodos analíticos para determinação de agrotóxicos

Exemplo: determinação de agrotóxicos em frutas e vegetais

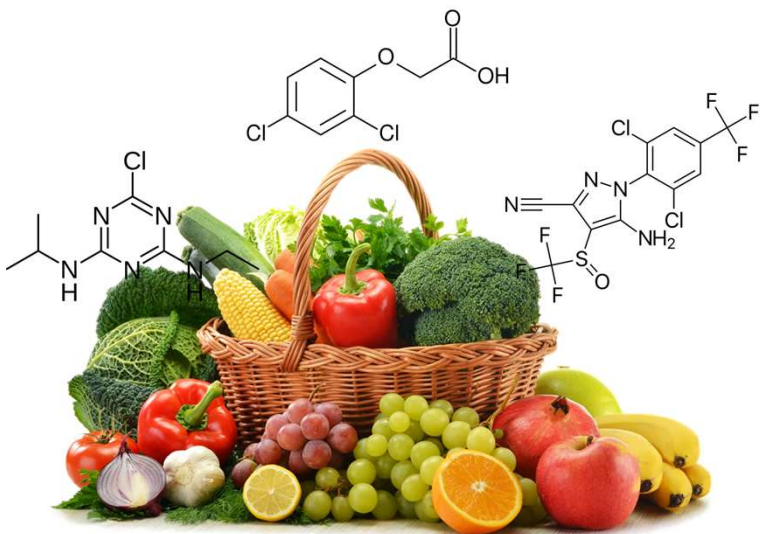
- Definição do problema
- **Amostragem**
- Escolha do método – LQ, custo...
- **Preparo da amostra**
- Calibração
- Medida
- Avaliação
- Ação



Exemplo: determinação de agrotóxicos em frutas e vegetais

Escolha do método:

- Qual a exatidão necessária?
- Quanta amostra está disponível?
- Qual a concentração do analito?
- Qual a composição da amostra?
- Quais são as interferências?
- Propriedades FQs da amostra?
- Quantas amostras serão avaliadas?

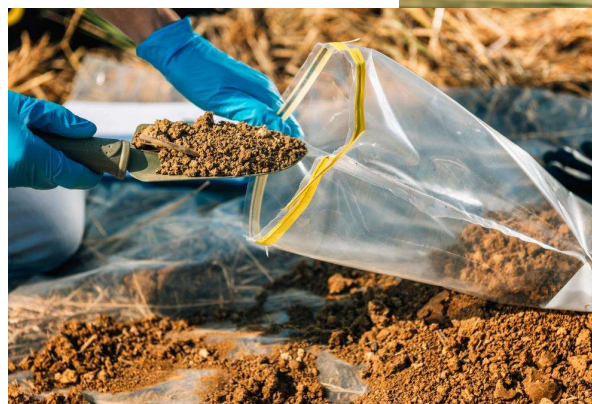
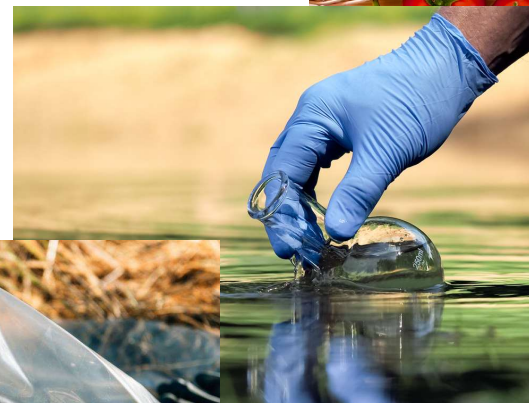


Métodos analíticos para determinação de agrotóxicos

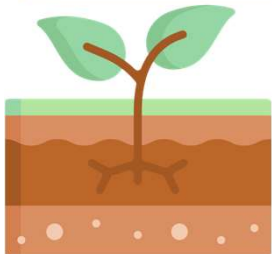
Amostragem: Etapa crítica do processo analítico!

Coleta – deve garantir a integridade da amostra

- Massa de amostra - representatividade
- Armazenamento
- Transporte
- Identificação
- Contaminação



Métodos analíticos para determinação de agrotóxicos



Desafios:

- Baixas concentrações que os agrotóxicos estão presentes
- Diferentes propriedades físico-químicas
- Estabilidade dos compostos – transformação
- Complexidade das amostras – diversidade de componentes
- Uso de substâncias não autorizadas
- Disponibilidade de padrões analíticos de diferentes substâncias



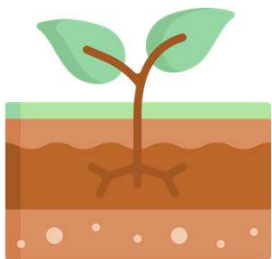
Métodos analíticos para determinação de agrotóxicos



- **Solid-Phase Extraction – SPE**
- Dispersive Liquid-Liquid Microextraction – DLLME
- Solid-Phase Microextraction – SPME
- Stir Bar Sorptive Extraction – SBSE
- Single Drop Microextraction – SDME
- Liquid-Phase Microextraction - LPME



Métodos analíticos para determinação de agrotóxicos



- QuEChERS
- Matrix Solid-Phase Dispersion - MSPD
- Solid-Liquid Extraction – SLE
- Ultrasound Assisted Extraction – UAE
- Pressurized Liquid Extraction – PLE
- Soxhlet



Validação de Métodos analíticos para determinação de agrotóxicos

- INMETRO
- ANVISA
- SANTE



- ✓ Curva analítica, linearidade e faixa linear
- ✓ Limites de detecção e quantificação
- ✓ Exatidão
- ✓ Precisão
- ✓ Efeito matriz
- ✓ Seletividade
- ✓ Incerteza

INMETRO. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. DOQ-CGCRE-008: Orientações sobre validação de métodos analíticos. Brasília, 2010. 20 p. 2010.

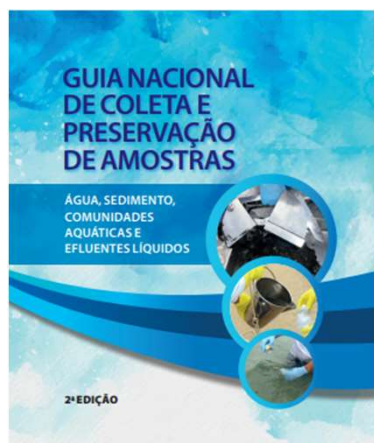
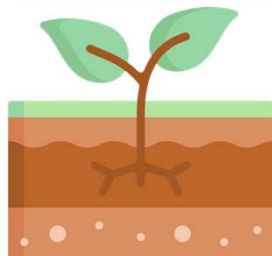
SANTE. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE/11813/2017. European Commission, pp. 1–46., 2017

MAPA. (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) Manual de garantia da qualidade analítica - resíduos e contaminantes em alimentos. Brasília 2011.



E a validação da amostragem?

Desafios: Como assegurar que as amostra coletadas representam corretamente o lote analisado ou a realidade do ambiente, garantindo que os resultados da análise sejam representativos da realidade da matriz?

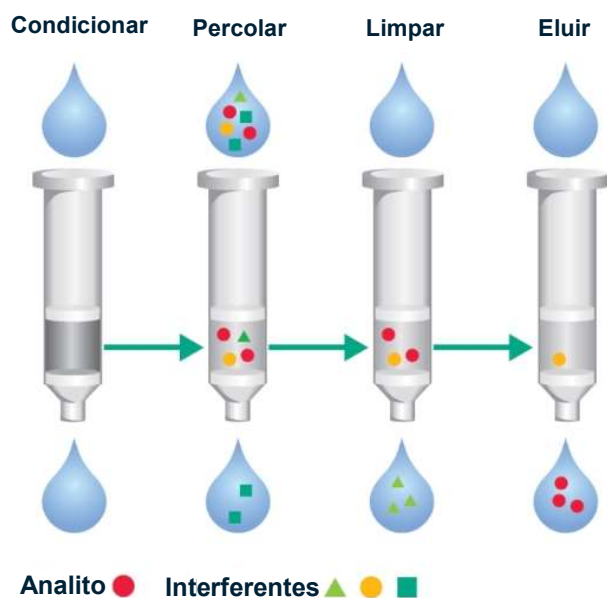


Métodos analíticos para determinação de agrotóxicos - água

Método oficial da U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) para análise de agrotóxicos em água.



Extração em fase sólida (SPE)



Vantagens



- ✓ Elevada pré-concentração e limpeza;
- ✓ Pequeno volume de solvente orgânico;
- ✓ Fácil automação;
- ✓ Cartuchos podem ser armazenados por longos períodos de tempo.



Water Air Soil Pollut (2022) 233:517
https://doi.org/10.1007/s11270-022-05989-9

Assessment of Pesticides in the Chasqueiro Irrigation District, Southern Brazil, an Agricultural Area of International Importance

Marília Guidotti Corrêa · Sergiane Caldas Barbosa ·
Gabriel Borges dos Santos · Gilberto Loguercio Collares ·
Ednei Gilberto Primel

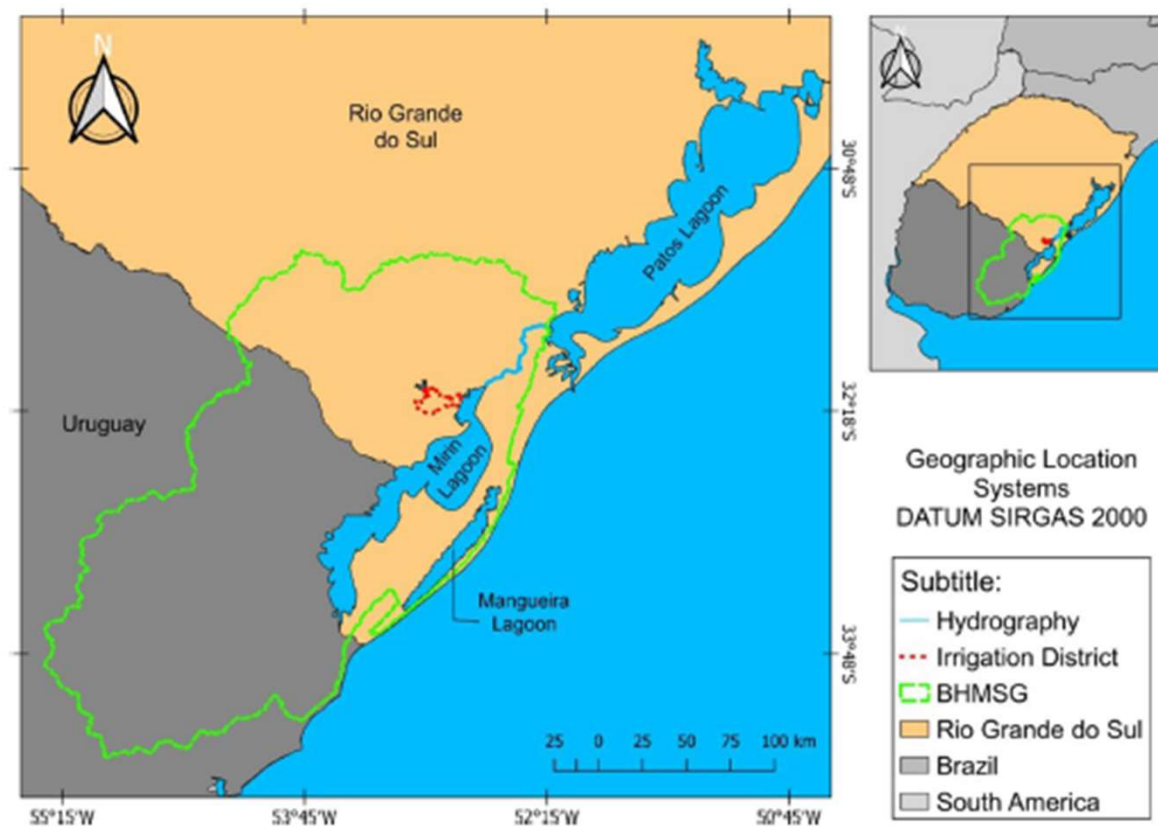


Fig. 1 Mirim-São Gonçalo watershed. Source: Own authorship

Table 1 Description of sampling sites and their geographic position

Sites	Description	Latitude (south)	Longitude (west)
P1	Chasqueiro Dam	32°09'51"	53°00'39"
P2	Chasqueiro River	32°15'27"	52°52'09"
P3	Canhada River	32°16'58"	52°53'21"
P4	Arroio Grande River	32°20'08"	52°56'09"

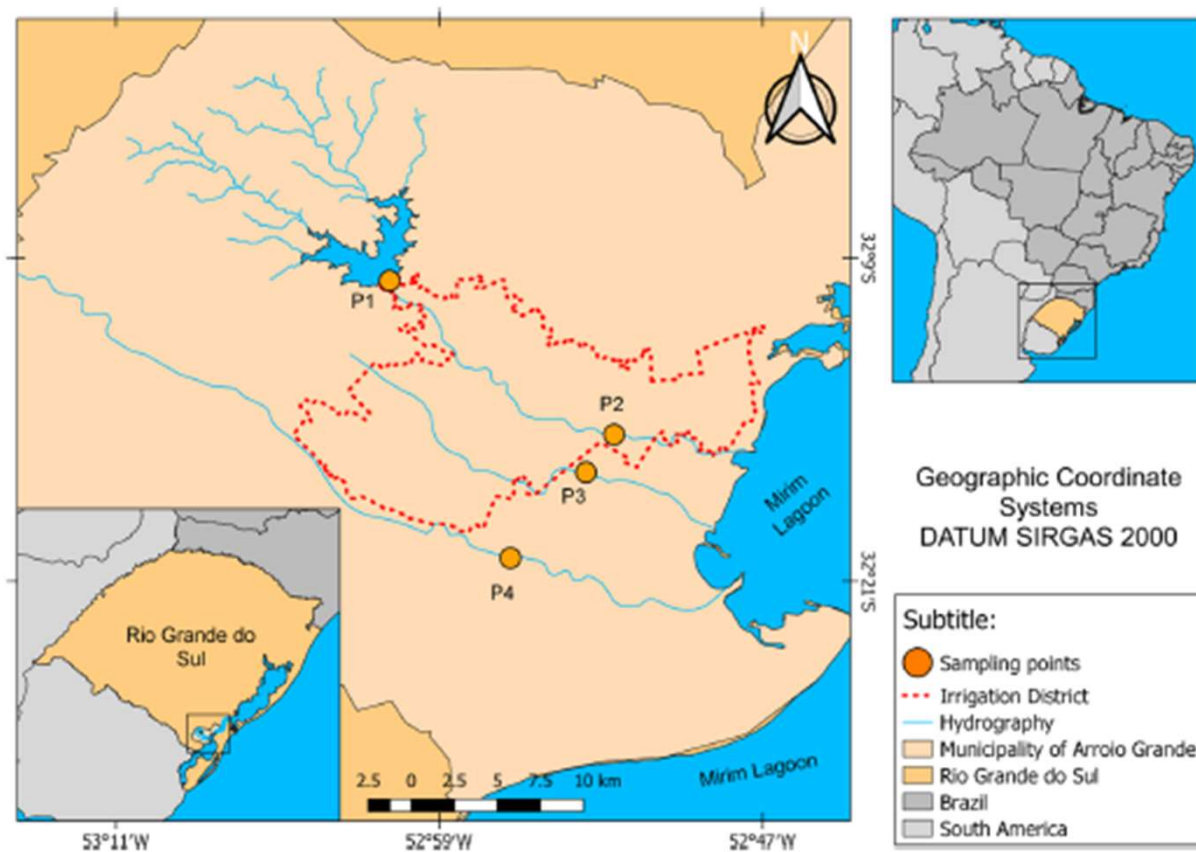


Fig. 2 Location of sampling sites in Chasqueiro irrigation district. Source: Own authorship

Table 1 Description of sampling sites and their geographic position

Sites	Description	Latitude (south)	Longitude (west)
P1	Chasqueiro Dam	32°09'51"	53°00'39"
P2	Chasqueiro River	32°15'27"	52°52'09"
P3	Canhada River	32°16'58"	52°53'21"
P4	Arroio Grande River	32°20'08"	52°56'09"

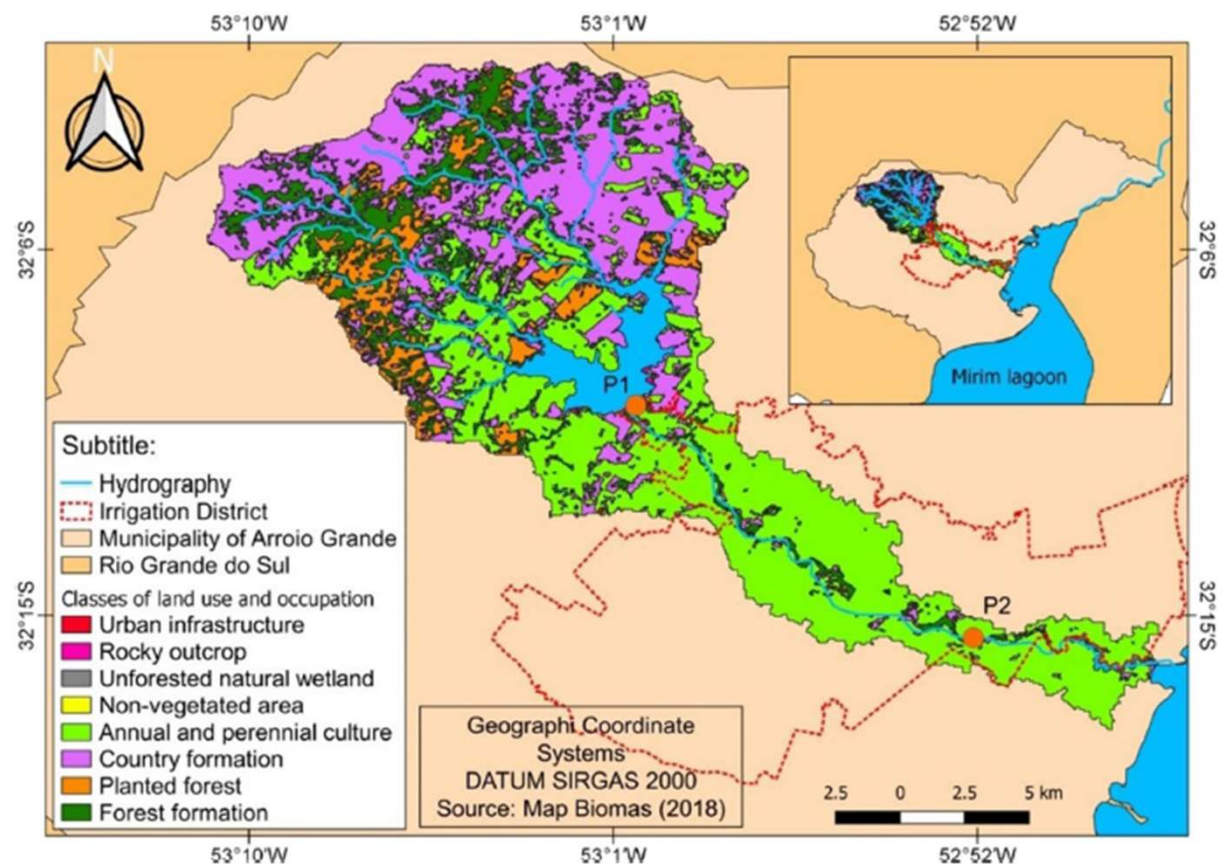


Fig. 3 Map of study area showing land use

Condições cromatográficas:

LC-MS/MS



- ✓ **Coluna analítica:** Kinetex C18 (50 mm x 3 mm d.i., 2,6 µm);
- ✓ **Fase móvel:** H₂O:MeOH (98:2, v/v) 0,1% HCOOH e 5 mM formiato de amônio (A) e MeOH 0,1% HCOOH e 5 mM formiato de amônio (B)
- ✓ **Vazão:** 0,4 mL min⁻¹;
- ✓ **Modo de eluição:** Gradiente;
- ✓ **Tempo de análise:** 18 min.

Técnica de preparo de amostra:

Extração em Fase Sólida (SPE)

Cartuchos: Discovery C18-E
(500 mg, 6 mL)

Surrogate: 100 µL
de atrazina-D5

Filtração:
0,45 µm



Condicionamento:

3 mL MeOH
3 mL H₂O ultrapura
3 mL H₂O ultrapura pH 3



Percolação:

250 mL amostra

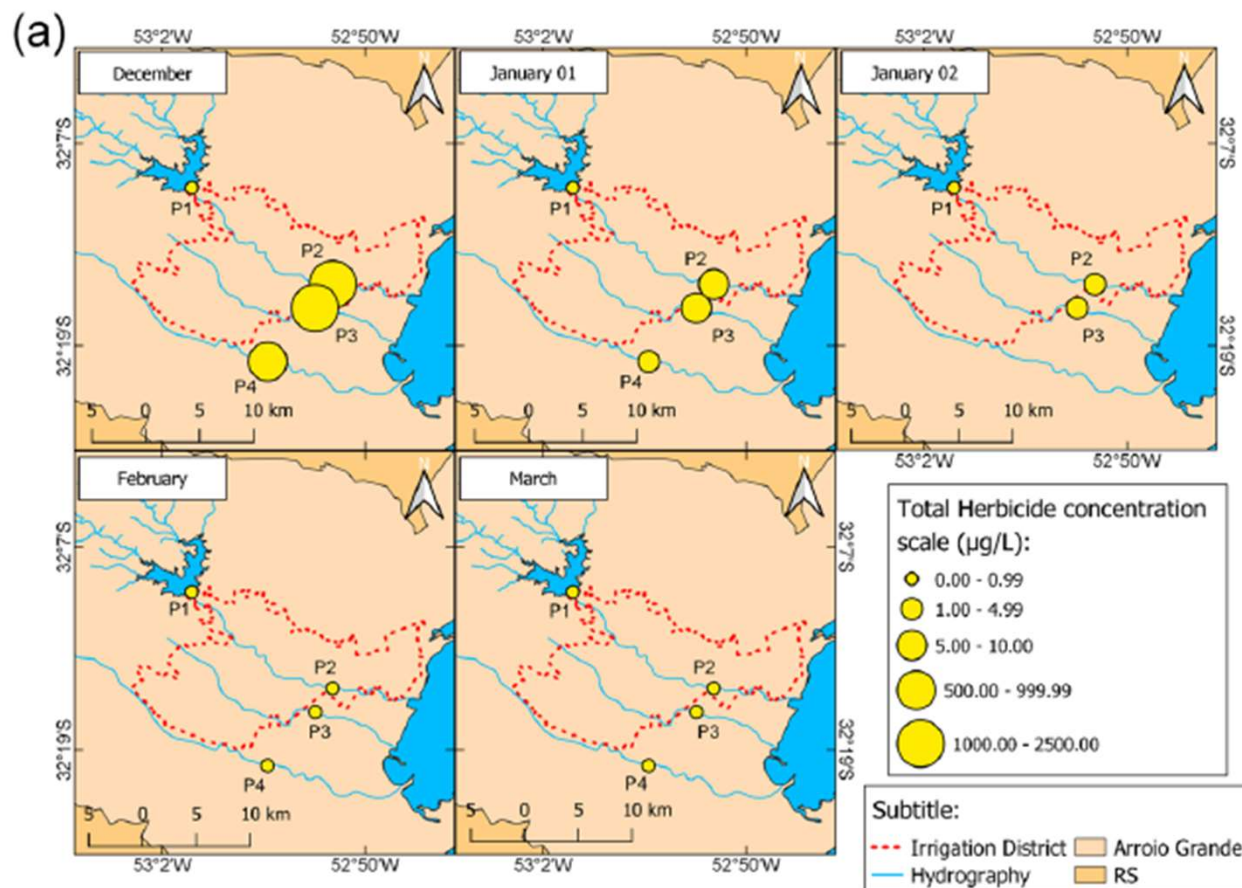
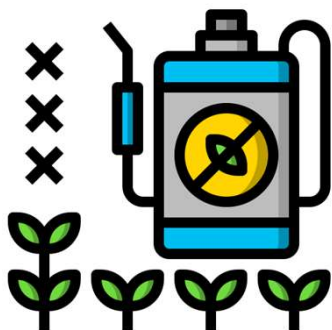


Eluição:

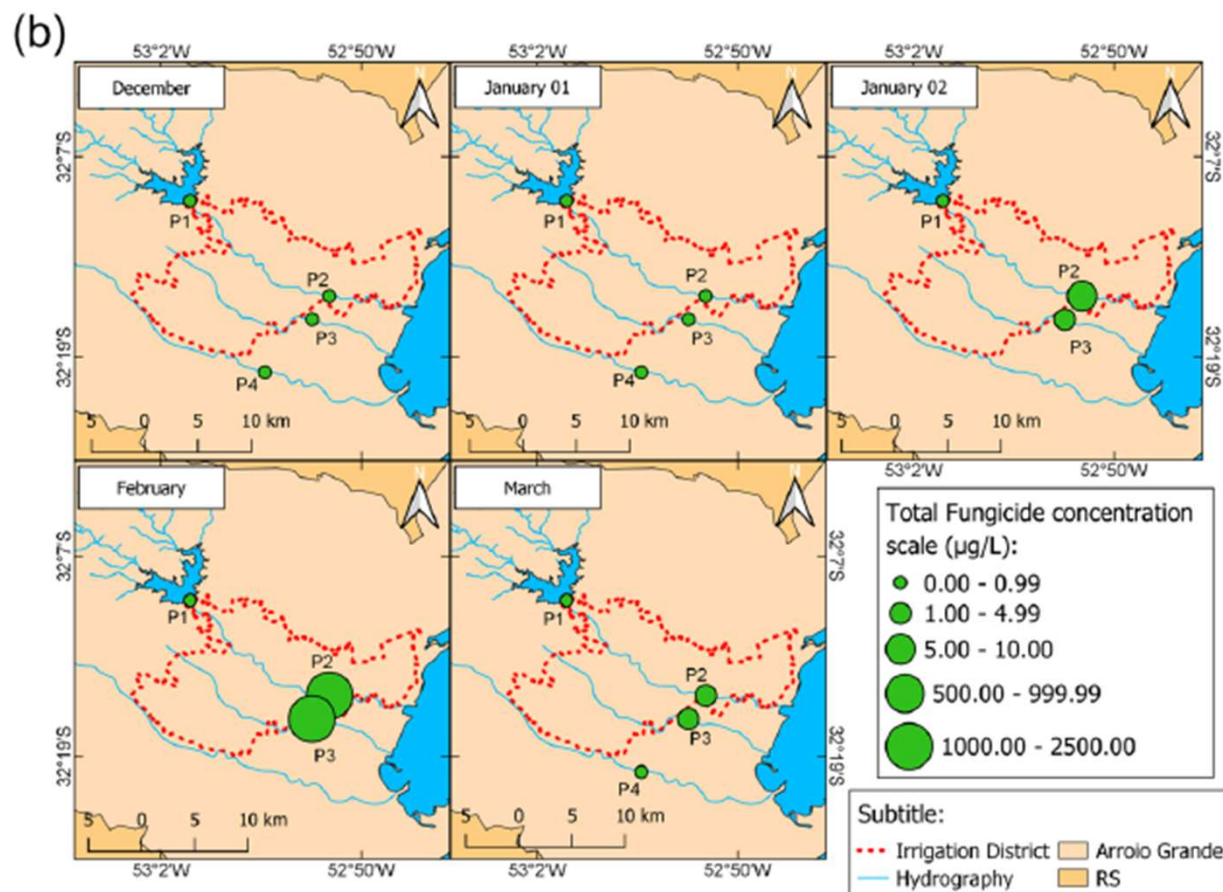
2 mL MeOH
(1 + 1 mL)



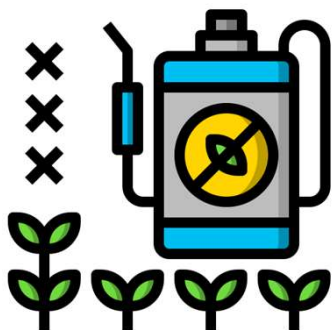
Herbicidas



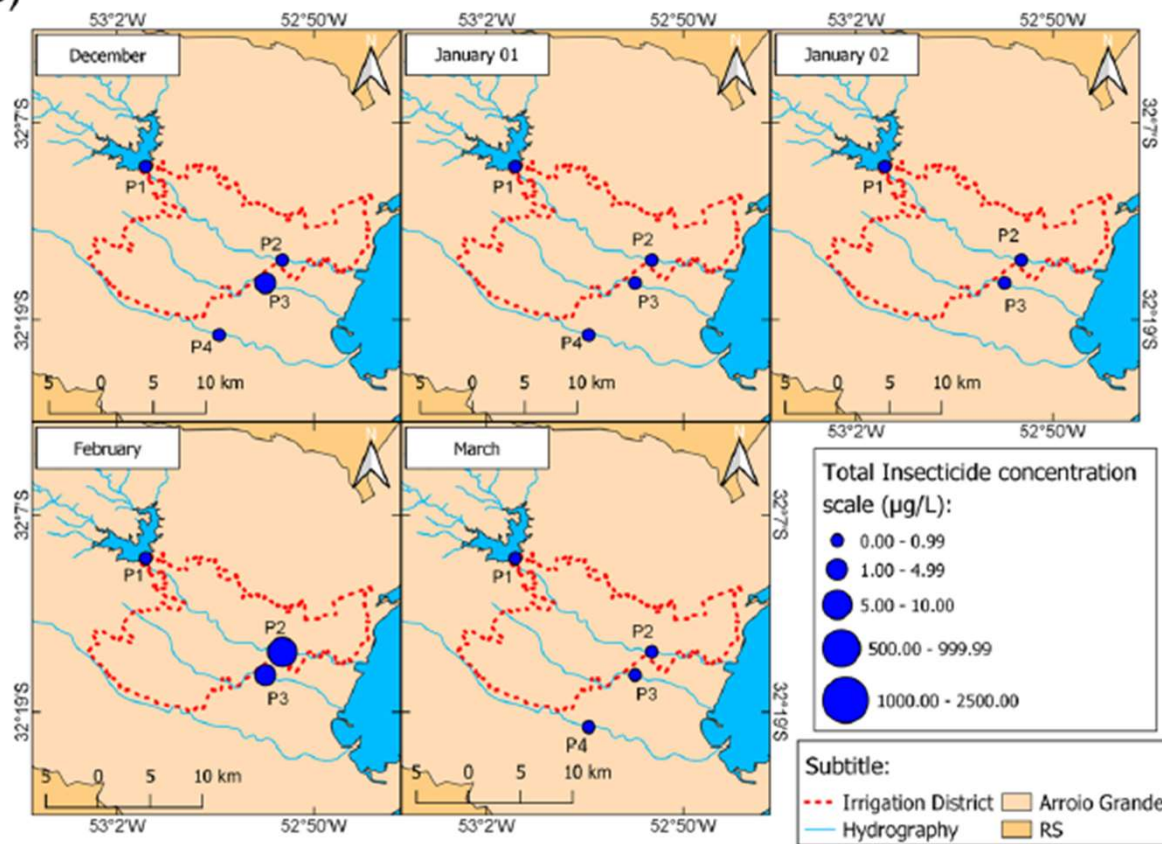
Fungicidas



Inseticidas



(c)





Maior ocorrência de agrotóxicos ocorreu no período de intensa atividade agrícola na bacia

International Journal of Environmental Science and Technology (2024) 21:1403–1418
<https://doi.org/10.1007/s13762-023-05062-w>

ORIGINAL PAPER



Spatial and seasonal variations in coastal water physicochemical parameters in a southeastern Brazilian watershed

J. M. dos Santos^{1,2} · G. Trentin² · M. L. Martins³ · S. C. Barbosa¹ · E. G. Primel¹ 

Received: 13 August 2022 / Revised: 6 March 2023 / Accepted: 17 June 2023 / Published online: 5 July 2023
 © The Author(s) under exclusive licence to Iranian Society of Environmentalists (IRSEN) and Science and Research Branch, Islamic Azad University 2023

Resumo de 3 anos de amostragem:

2,4-D - 0,93 $\mu\text{g L}^{-1}$

Atrazina – 78%

Clomazona - 69%

Ciproconazol - 61%

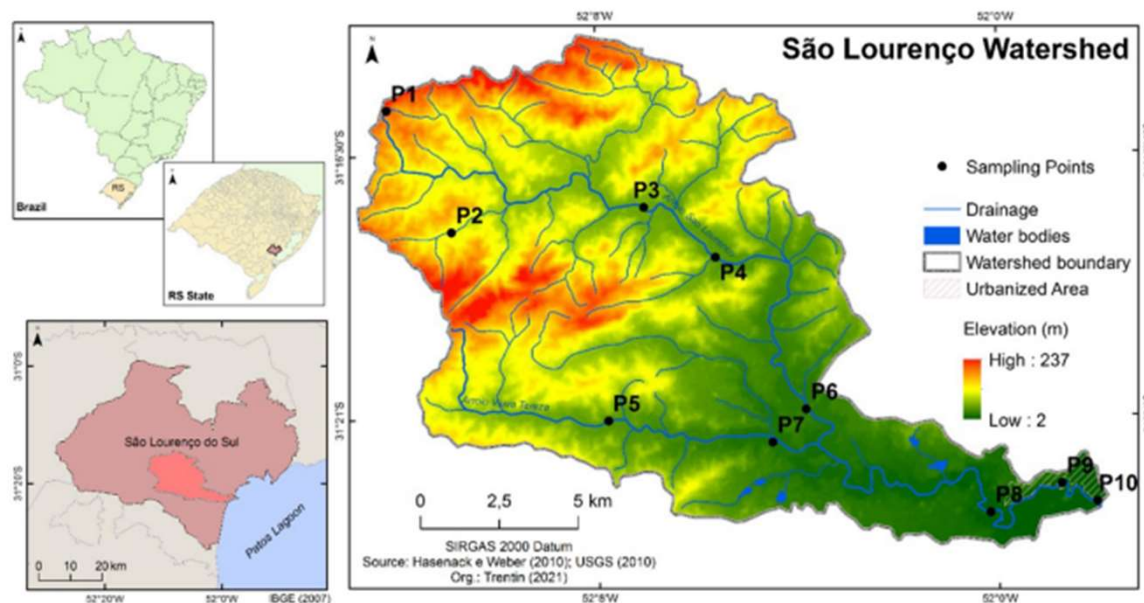


Fig. 1 Map of the São Lourenço Watershed with the distribution of sampling points

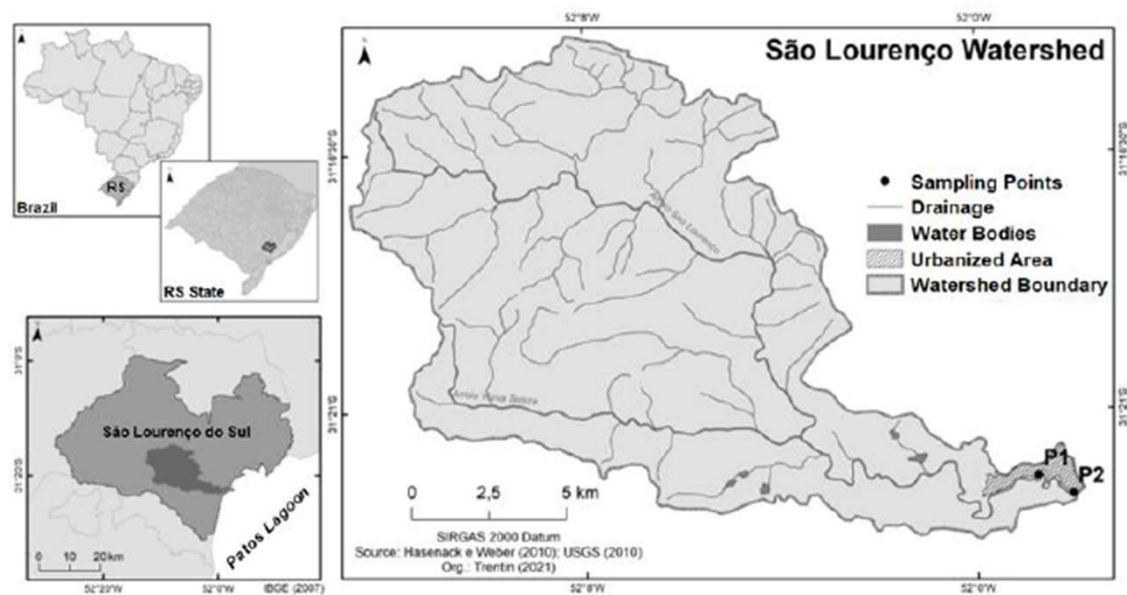
DOS SANTOS, J. M. et al. Spatial and seasonal variations in coastal water physicochemical parameters in a southeastern Brazilian watershed. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 2, p. 1403-1418, 2024.

Agrotóxicos detectados no sedimento:

Clomazone
Difenoconazol
Tebuconazol



Sedimento superficial – 2-5 cm
Draga Peterson



Article

Occurrence of Pesticides and PPCPs in Surface and Drinking Water in Southern Brazil: Data on 4-Year Monitoring

Sergiane S. Caldas,^a Jean Lucas O. Arias,^a Caroline Rombaldi,^a Lucas L. Mello,^a
Maristela B. R. Cerqueira,^a Ayrtton F. Martins^b and Ednei G. Primel^{a,*}

^aLaboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM), Escola de Química e Alimentos,
Universidade Federal do Rio Grande (FURG), 96203-900 Rio Grande-RS, Brazil

^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM),
97105-900 Santa Maria-RS, Brazil

JBCS
30

<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180154>

J. Braz. Chem. Soc., Vol. 30, No. 1, 71-80, 2019
Printed in Brazil - ©2019 Sociedade Brasileira de Química

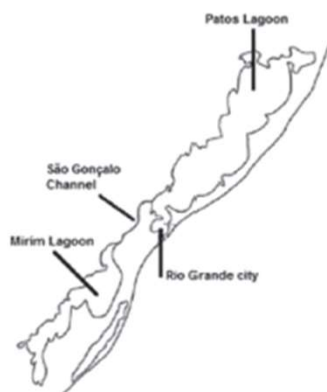


Figure 1. Area of study, located in the city of Rio Grande, State of Rio Grande do Sul, Brazil.

CALDAS, Sergiane S. et al. Occurrence of pesticides and PPCPs in surface and drinking water in southern Brazil: data on 4-year monitoring. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 1, p. 71-80, 2019.

Água superficial



Água tratada



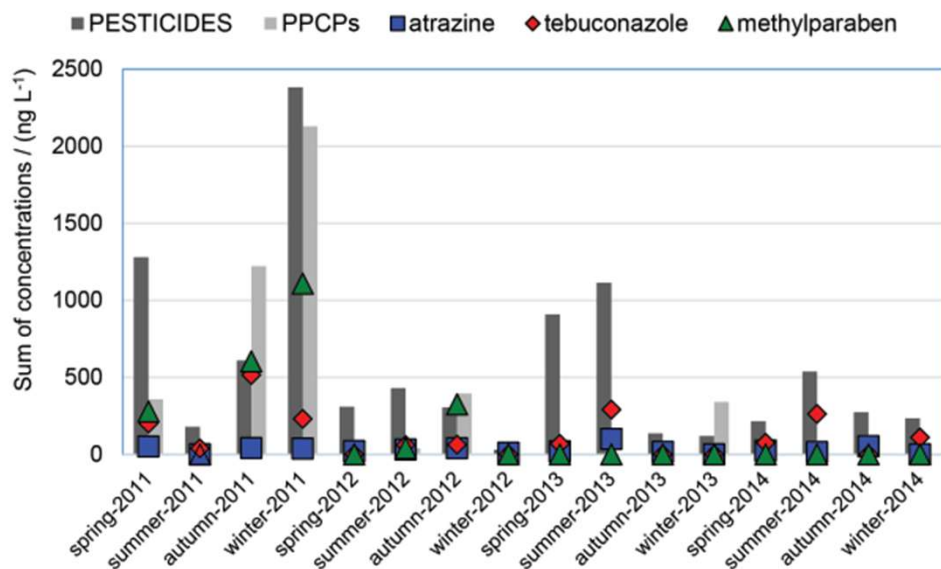


Table 1. Summary of pesticides and PPCPs detected in surface and drinking water (n = 48)

	LOQ / (ng L ⁻¹)	Surface water					Drinking water				
		n < LOQ	n > LOQ	Min / (ng L ⁻¹)	Max / (ng L ⁻¹)	Mean / (ng L ⁻¹)	n < LOQ	n > LOQ	Min / (ng L ⁻¹)	Max / (ng L ⁻¹)	Mean / (ng L ⁻¹)
Pesticide											
Atrazine	4	2	25	5	49	19	4	19	5	37	16
Azoxystrobin	40	11	8	41	233	86	10	3	100	192	131
Bentazone	8	12	0	24	36	30	1	1	30	30	30
Carbendazin	8	9	9	10	42	24	0	0	–	–	–
Carbofuran	8	9	8	10	200	71	8	5	20	50	42
Cyproconazole	8	6	3	13	14	13	7	3	10	14	12
Clomazone	40	19	8	50	124	76	16	9	40	164	74
Diuron	40	20	3	50	790	300	14	2	40	490	200
Difenoconazole	8	2	1	15	15	15	2	0	–	–	–
Epoxiconazole	40	15	1	40	40	40	13	2	70	70	70
Fipronil	0.8	1	2	6	21	14	0	0	–	–	–
Imazapic	8	0	1	77	77	77	3	5	12	15	14
Imazethapyr	8	0	1	25	25	25	2	7	12	37	23
Iprodione	40	1	2	800	1000	900	3	0	–	–	–
Irgarol	4	9	3	4	10	8	9	1	4	4	4
Pyrazosulfuron-ethyl	4	0	1	13	13	13	0	0	–	–	–
Propanil	8	0	2	19	20	20	0	1	10	10	10
Propiconazole	4	1	0	–	–	–	0	0	–	–	–
Quinclorac	80	1	4	20	288	168	2	3	124	248	182
Simazine	4	0	1	900	900	900	1	0	–	–	–
Tebuconazole	40	25	16	40	300	123	18	22	40	460	134
Trifloxystrobin	8	4	0	–	–	–	4	2	–	–	303

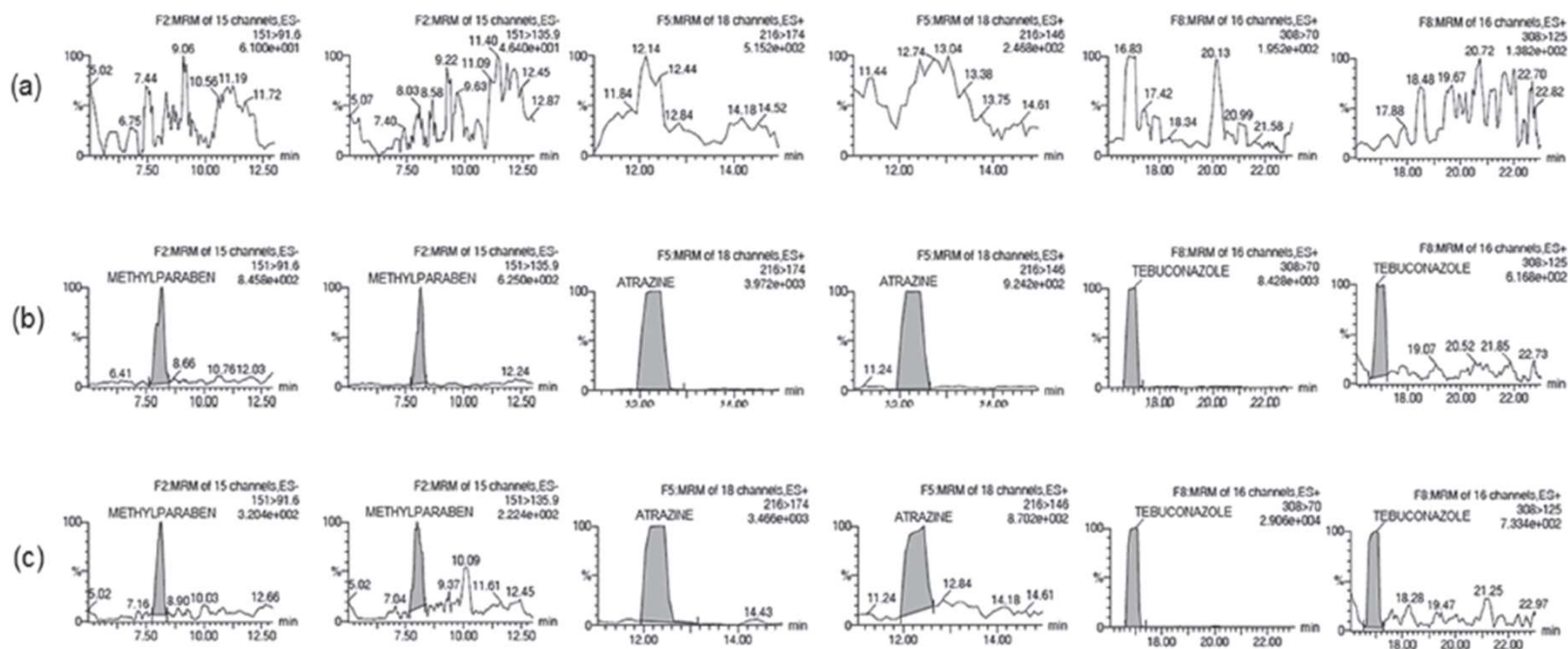
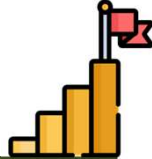


Figure 2. SRM chromatogram of (a) blank sample; (b) 5 µg L⁻¹ standard solution; (c) positive sample of methylparaben, atrazine and tebuconazole.



**Avaliar a ocorrência de 26
agrotóxicos em amostras de
água de superfície em 6 pontos
da Lagoa dos Patos.**



Pontos de coleta



Parâmetros físico-químicos

Figura. Pontos onde foram coletadas as amostras.



Amostras de água de superfície foram coletadas entre outubro de 2023 e agosto de 2024, totalizando 4 coletas.

- ✓ Temperatura;
- ✓ Condutividade;
- ✓ Salinidade;
- ✓ Sólidos totais dissolvidos;
- ✓ pH;
- ✓ Turbidez;
- ✓ Oxigênio dissolvido;

Condições cromatográficas:

LC-MS/MS



- ✓ **Coluna analítica:** Luna C18 (50 mm x 2,0 mm d.i., 3 µm);
- ✓ **Fase móvel:** Acetonitrila (0,1% CH₃COOH) : Água ultrapura (0,1% CH₃COOH);
- ✓ **Vazão:** 0,4 mL min⁻¹;
- ✓ **Modo de eluição:** Gradiente;
- ✓ **Tempo de análise:** 18 min.

Técnica de preparo de amostra:

Extração em Fase Sólida (SPE)

Cartuchos: Discovery C18-E
(500 mg, 6 mL)

Surrogate: 40 µL de
atrazina-D5

Filtração:
0,45 µm

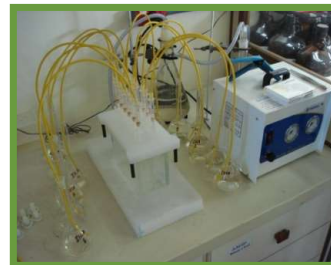


Condicionamento:

3 mL MeOH
3 mL H₂O ultrapura
3 mL H₂O ultrapura pH 3



Percolação:
250 mL amostra



Eluição:
1 mL MeOH



Parâmetros Físico-Químicos:



→ Temperatura (°C):

Primavera: 18,9 a 21,1

Verão: 25,8 a 26,3

Outono: 17,1 a 18,0

Inverno: 12,0 a 13,0

→ Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$):

Primavera: 219 a 1331

Verão: 9091 a 27634

Outono: 115 a 573

Inverno: 1546 a 7276

→ Salinidade (psu):

Primavera: 0,1 a 0,8

Verão: 4,9 a 16,6

Outono: 0,1 a 0,3

Inverno: 1,0 a 5,4

→ Sólidos totais dissolvidos (mg L^{-1}):

Primavera: 158 a 979

Verão: 5769 a 17611

Outono: 87 a 431

Inverno: 1308 a 6203

→ Turbidez (FNU):

Primavera: 3,5 a 37,1

Verão: 3,2 a 19,0

Outono: 1,7 a 42,5

Inverno: 3,5 a 23,4

→ pH:

Primavera: 7,14 a 7,65

Verão: 7,65 a 8,59

Outono: 6,46 a 7,11

Inverno: 6,91 a 7,51

→ Oxigênio dissolvido (mg L^{-1}):

Primavera: 8,17 a 8,82

Verão: 7,29 a 9,60

Outono: 6,98 a 8,94

Inverno: 10,19 a 11,02

- Salinidade → Sólidos totais dissolvidos e condutividade: maior presença no verão;
- Salinidade do outono foi baixa para o período, podendo ser explicada pela grande quantidade de água provinda das enchentes;
- O pH está dentro do limite permitido de 6 a 9;
- Oxigênio dissolvido está dentro do nível aceitável, > 5 mg L^{-1} .

Herbicidas

2,4-D;
Atrazina;
Clomazona;
Metolaclo.oro.

Fungicidas

Azoxistrobina;
Ciproconazol;
Tebuconazol;
Tiofanato metílico.

Figura. Somatório das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) de agrotóxicos por tipo

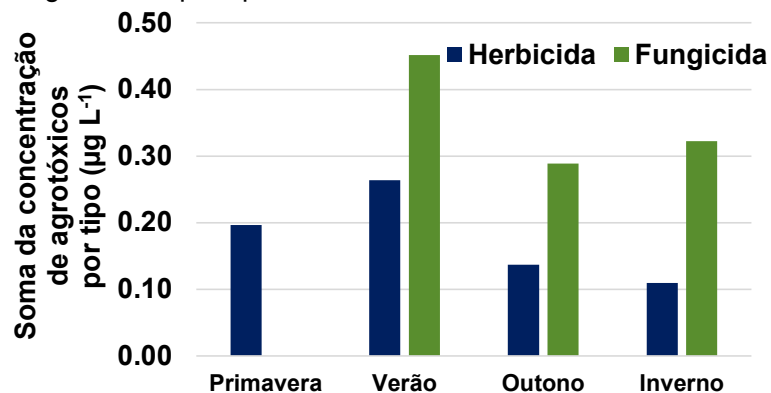


Figura. Somatório das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) de agrotóxicos detectados em cada ponto amostral

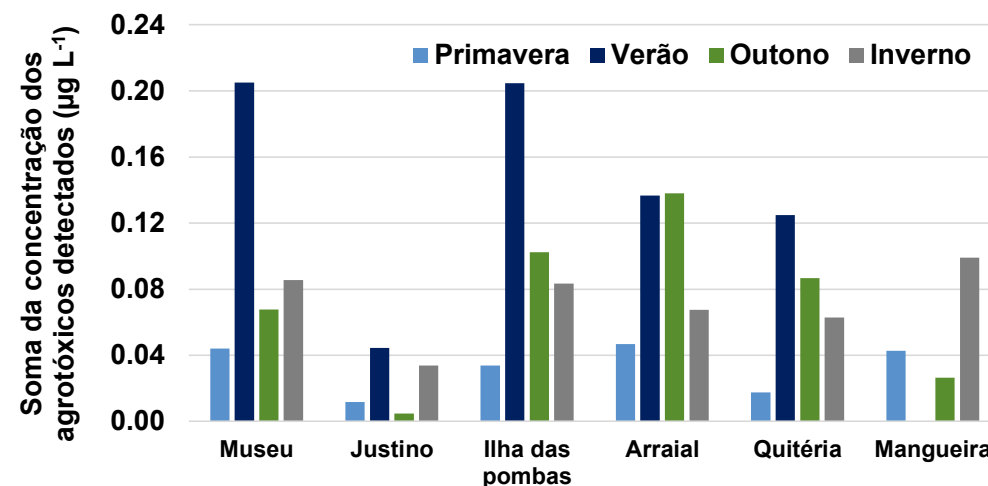
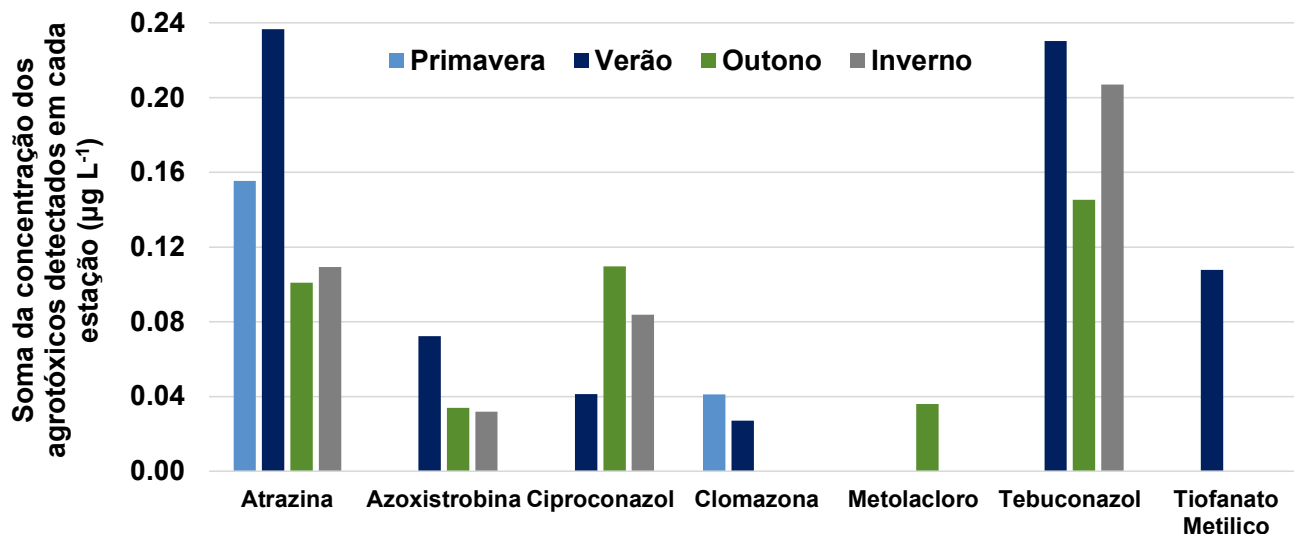


Figura. Somatório das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) de agrotóxicos detectados em cada estação



O **verão** foi a estação com a maior concentração de agrotóxicos: $0,716 \mu\text{g L}^{-1}$

Atrazina:

Detectada em todas as estações em pelo menos um ponto.

Tebuconazol:

Detectado em todos os pontos em 3 estações.

Os agrotóxicos detectados se apresentaram em concentrações abaixo do limite permitido pela legislação brasileira.



↑ **Intensidade = Transição de quantificação**

Figura. Cromatograma do composto atrazina detectado na amostra de água de superfície do outono

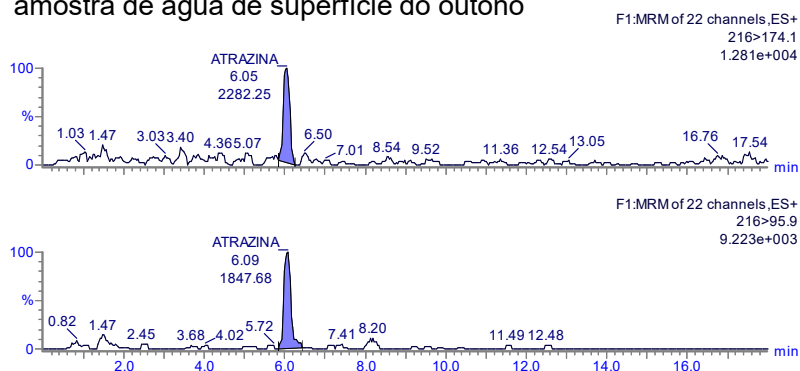
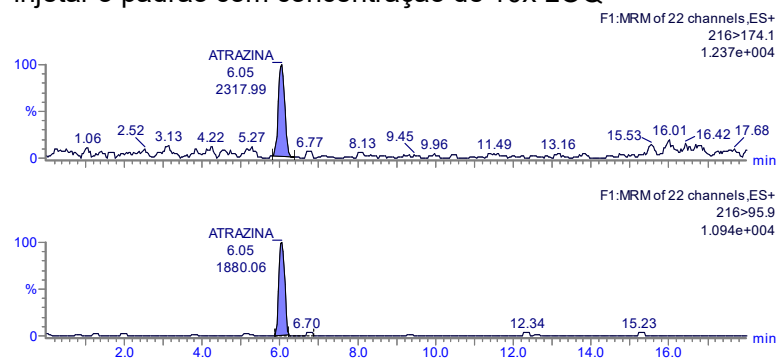


Figura 8. Cromatograma do composto atrazina detectado ao injetar o padrão com concentração de 10x LOQ



↓ **Intensidade = Transição de confirmação**

Figura. Cromatograma do composto tebuconazol detectado na amostra de água de superfície do outono

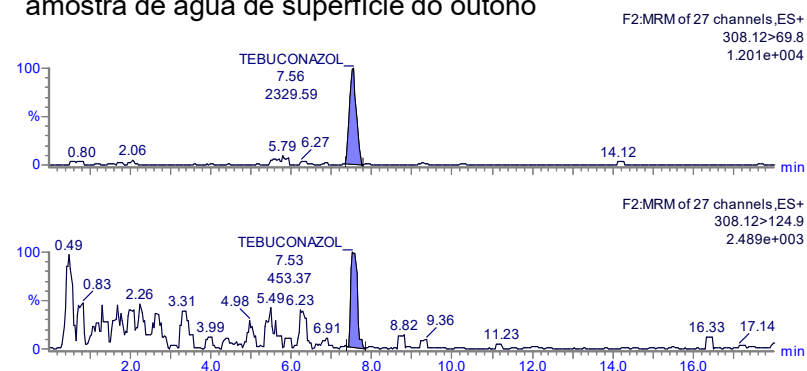
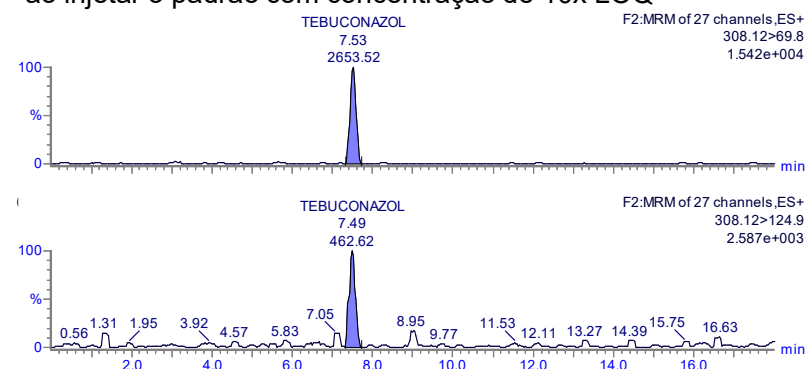


Figura 9. Cromatograma do composto tebuconazol detectado ao injetar o padrão com concentração de 10x LOQ



Qu – *Quick*
E – *Easy*
Ch – *Cheap*
E – *Effective*
R – *Rugged*
S – *Safe*

Clean-up Partition Extraction

Original

10 g sample
+
10 mL de Acetonitrile

4 g MgSO_4
+
1 g NaCl

1 mL extract +
150 mg MgSO_4 +
25 mg PSA

Acetate



15 g sample
+
15 mL de Acetonitrile
1% CH_3COOH

6 g MgSO_4
+
1,5 g CH_3COONa

1 mL extract +
150 mg MgSO_4 +
50 mg PSA

Citrate



10 g sample
+
10 mL de Acetonitrile

4 g MgSO_4 + 1 g NaCl
+ 1 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
+ 1 g $\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

1 mL extract +
150 mg MgSO_4 +
25 mg PSA

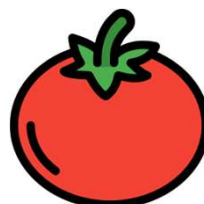
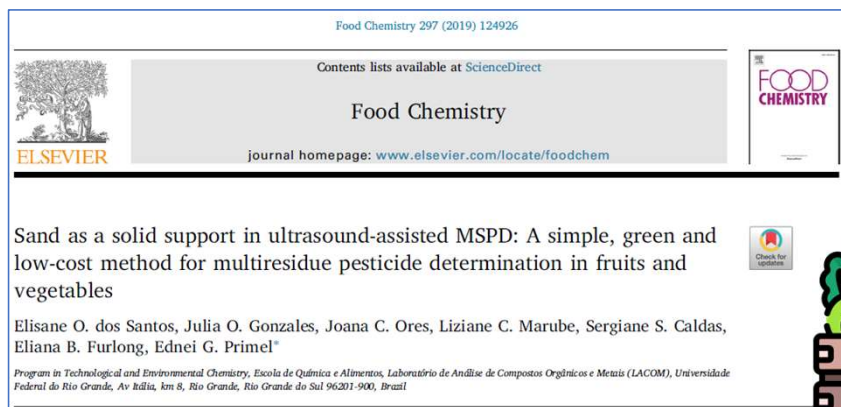


Table 2
Pesticide residue levels in sampled fruits and vegetables collected from rural area in Rio Grande.

Commodity	Pesticide	Concentration (mg kg ⁻¹)	MRL* (mg kg ⁻¹)	MRL** (mg kg ⁻¹)
Strawberry	Captan	0.010 ± 0.006	NA	0.1
	Chlorpyrifos	0.020 ± 0.001	NA	0.5
	Thiamethoxam	0.10 ± 0.02	0.1	0.05
	Dimethoate	0.060 ± 0.001	NA	0.05
	Pyrimethanil	0.050 ± 0.001	1.0	0.05
Tomato	Acephate	0.450 ± 0.004	NA	0.01
	Tebuconazole	0.300 ± 0.002	0.1	0.9

NA: not authorized for culture. *Brazilian legislation. ** European Commission

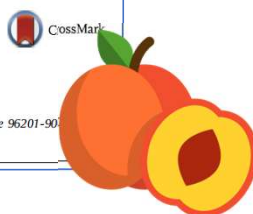
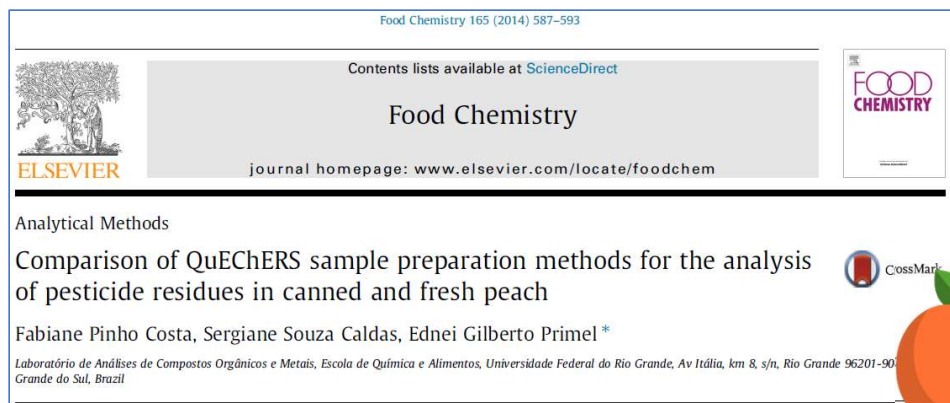


Table 7
Pesticide residues detected in fresh, canned and drained canned peaches.

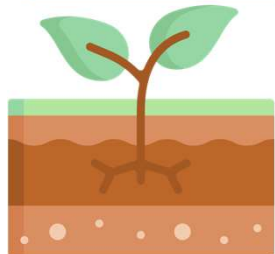
Pesticides	Fresh peach ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Drained canned peach (X, Y and Z) ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Canned peach (X1, Y1 e Z1) ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Trichlorphon	40	n.d. ^a	n.d.
Dimethoate	60	Z $\rightarrow$ 36	Z1 $\rightarrow$ 330
Malathion	910	n.d.	n.d.
Tebuconazole	n.d.	X $\rightarrow$ 684 Y $\rightarrow$ 389 Z $\rightarrow$ 525	X1 $\rightarrow$ 117 Y1 $\rightarrow$ 212 Z1 $\rightarrow$ 430

^a n.d – not detected.



- Com calda
- Drenado

Análise de agrotóxicos – desafios!

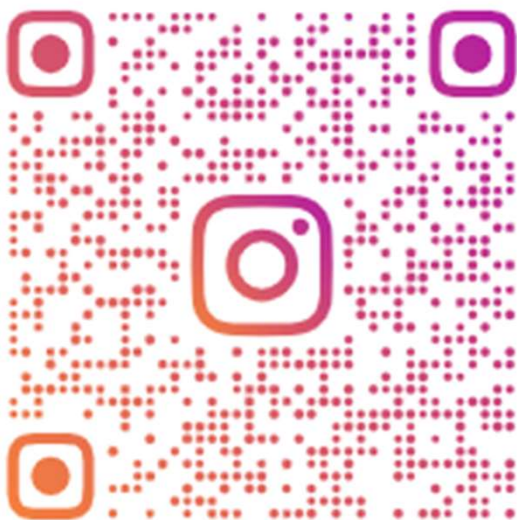


- Como garantir que a amostra de água seja representativa da realidade?
- Coleta de água – retrato do momento da amostragem
- Diferentes rotas de transporte/transformação para os agrotóxicos
- Uso de substâncias proibidas!
- Garantia de confiabilidade e conformidade regulatória

Alternativas?

- Amostragem contínua
- Avaliação do impacto na biota
- Avaliação temporal – amostragem passiva!
- Análises *non-target* - panorama





@lacom_furg



lacom_furg

Seguindo

Enviar mensagem



300 publicações

1.076 seguidores

664 seguindo

LACOM

Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais - FURG

linktr.ee/lacom_furg

Seguido(a) por nielleschneider, jonataskulzer e outras 222 pessoas



Confra LACOM



#TBTdoLACOM



Defesas



Retrospectiva...



Atividades



Eventos



MPU



www.lacom.furg.br



LACOM

Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS



Química Tecnológica e Ambiental

[Home](#) [Sobre LACOM](#) [Pesquisa](#) [Equipe](#) [Produção Científica](#) [Projetos](#) [Eventos](#) [Fomento](#) [Mapa do Site](#) [Contato](#)

Trabalhamos com técnicas de preparo de amostra, como
SPE, DLLME e MSPD,
e técnicas cromatográficas de LC-MS/MS,
HPLC-DAD, GC-FID, GC-MS e GC-ECD

Menu Principal

- [Home](#)
- [Sobre LACOM](#)
- [Pesquisa](#)
- [Equipe](#)
- [Produção Científica](#)
- [Projetos](#)
- [Eventos](#)
- [Fomento](#)
- [Mapa do Site](#)
- [Contato](#)

Recursos





Clima e Tempo

CLIMATEMPO-
RS - Rio Grande

21/07 Dom
7 / 14
40%, 2mm

Nublado com aberturas de sol à tarde. Pode garoar de manhã e à noite.

[VER VÍDEO](#)



FURG
UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE

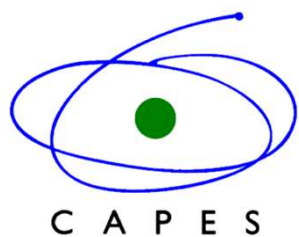




PPGQTA

PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA TECNOLÓGICA
E AMBIENTAL





Ph.D Jean Lucas de Oliveira Arias
jeanarias@furg.br

